

Analysis

Claims 1 and 3 recite an electrode for a fuel cell having, *inter alia*, “a porous polymer having numerous pores of the porous polymer material itself”. Applicants respectfully submit that Mussell does not teach or suggest this structure, or capability of achieving this structure.

In the detailed action, the Examiner rejects claims 1 and 3, because this feature “does not appear to patentably distinguish the claimed invention from that taught or at least suggested by the prior art.” (See page 2, line 13-15 of the Office Action).

With respect to the prior art, the Examiner highlights col. 4, lines 19-47 of Mussell, for stating two points. First, “the porosity of solidified the composition, i.e. the polymeric material, may be enhanced by addition of hydrophobic fillers.” (See page 2 line 18-19 of the Office Action). Second, “Hvdrophobic fillers, such as carbon fibers and/or powders treated with hydrophobic composition, may be used in the compositions that are used to prepare the small pore region to give it some hydrophobic character and affect the wettability of its pores, as well as increase the porosity and mean pore size of the solidified composition.” (emphasis added) (See col. 4, line 41-47).

Thus, the position of the Examiner is that the solidified composition in the above description is no doubt to be comprised of the polymer material and the hydrophobic fillers, such as carbon fibers and/or powders in principle, resulting in the increase of the porosity of the polymer material itself because of no change of the porosity in the hydrophobic fillers of the solid phases. However, Applicant respectfully disagrees with this position, from a scientific viewpoint and based on experimental results.

Applicant submits that the liquid-based polymer solution and solvent-based polymer solution will be solidified as the polymer material with the non-porous solidified polymer shrinking in volume during the drying process in which the liquid or solvent solution dissolved in the polymer material is evaporated. In the case of the use of a mixture of the polymer material and the hydrophobic fillers, such as carbon fibers and/or powders, the porosity will be produced within the structure of the solidified composition of the shrunken polymer material with no porosity and the hydrophobic fillers itself is not to be shrunk during the drying process as the void between the fillers and the polymer materials. More specifically, the hydrophobic fillers, such as carbon fibers and/or powders, will keep the original volume of the composition of the mixture after the drying process. No volume change will be observed in the mixture of the large amount of the content of the solid hydrophobic fillers even after the drying process as the rigid filler matrix. This means that the porosity will increase in the solidified composition in Mussell.

On the contrary, the porosity according to the phase inversion process, e.g. the solvent extraction method used in present invention, will be produced in the polymer material itself with little shrinkage of the polymer even after the drying process, because the pore formation is conducted in the polymer solution, and not the drying process. In other words, the only evaporation of water, for example, will occur in the drying process after the pore formation of the polymer materials. Namely, the pore formation is completely over before the drying process begins.

Therefore, the structure of the small pore region of Mussell is concluded to be totally different from the present claim 1 and claim 3, which are characterized by the pores of the porous polymer material itself.

In addition, Applicant encloses herewith experimental results of the clear difference of pore formation and its mechanism between Mussell and the present invention in order to provide a better understanding of Applicant's position discussed above (See the attached English abstract of The 40th Battery Symposium in Japan, Iwamoto et, al. "Effect of Filler Addition on Pore Formation of Porous Polymer Films for Lithium Secondary Cells" p. 499: (1999)). This reference describes that "the porosity increased with the filler content and its pore formation was arisen from the formation of void by the shrinkage of polymer material within the rigid filler matrix resulting in the heterogeneous pore distribution." This clearly means that the porosity of Mussell is not in the polymer material itself in the solidified composition, though the application of Mussell is not the field of lithium secondary cells but in the field of fuel cells.

In view of the foregoing, Applicant respectfully requests the Examiner to reconsider and withdraw the rejection of the examined pending claims 1-10, since Mussell does not teach or suggest the structure, or capability of achieving the structure, of a porous polymer having numerous pores of the porous polymer material itself.

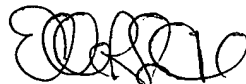
Request for Reconsideration under 37 C.F.R. § 1.111
U.S. Appln. No. 09/497,515

Conclusion

In view of the above, reconsideration and allowance of this application are now believed to be in order, and such actions are hereby solicited. If any points remain in issue which the Examiner feels may be best resolved through a personal or telephone interview, the Examiner is kindly requested to contact the undersigned at the telephone number listed below.

The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

Respectfully submitted,



Ellen R. Smith
Registration No. 43,042

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

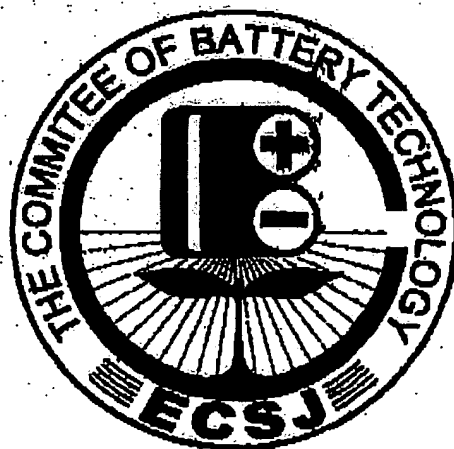
CUSTOMER NUMBER

Date: July 29, 2003

Attorney Docket No.: Q57834

第 40 回 電池討論会

The 40th Battery Symposium in Japan



平成 11 年 11 月 14 日 (日) ~ 16 日 (火) 京都

November 14 - 16, 1999 Kyoto

プログラム

D会場

第3日 11月16日

9D14	プラスチック電解質を用いた大容量ポリマー電池	485
14:00	(NEC 機械材料研) ○佐藤正春・屋ヶ田弘志・垣内 裕	
	[座長: 堤 宏守]	
9D15	ポリフッ化ビニリデン系高分子を用いたゲル電解質の作製条件と特性	487
14:20	(横浜国大工) ○渡邊正義・T. Michot・西本 淳	
9D16	リチウムイオンポリマー電池における負極炭素材への表面修飾	489
14:40	(ユアサコーポレーション) ○倉富純一・尾野哲夫・相原雄一	
9D17	交流インピーダンス法を用いたゲル電解質/ LiCoO_2 界面反応の解析(II)	491
15:00	(京大院工) ○大久保竜哉・安部武志・入山恭寿・稲葉 睦・小久見替八	
9D18	ニッケル酸リチウム正極板の性能におよぼす多孔性ポリマー電解質の影響	493
15:20	(日本電池・関西電力) ○朝川全隆・人見周二・安田秀雄・山地正矩・矢ヶ崎えり子・横詰正三	
	[座長: 高嶋皓一郎]	
9D19	新規可塑剤を添加した高分子ゲル電解質のリチウム電池への応用	495
15:40	(山口大工) 堤 宏守・○高瀬公男・鬼村隆二郎・大石 勉	
9D20	多孔性ポリマー電解質を充填したリチウムイオン二次電池用正・負極活物質	497
16:00	(日本電池・関西電力) ○鈴木 勲・人見周二・安田秀雄・山地正矩・矢ヶ崎えり子・横詰正三	
9D21	リチウム二次電池用多孔性ポリマー膜の孔形成におよぼすフィラー添加の影響	499
16:20	(日本電池・関西電力) ○岩本達也・佐々木秀樹・安田秀雄・山地正矩・矢ヶ崎えり子・横詰正三	
9D22	架橋ポリエーテルをマトリクスとする高分子電解質中のイオン伝導	501
16:40	(ユアサコーポレーション・物質研・機能水研) ○相原雄一・倉富純一・早水紀久子・杉本恭子・W. S. Price	

3D21

リチウム二次電池用多孔性ポリマー膜の孔形成におよぼす フィラー添加の影響

(日本電池) ○岩本達也・佐々木秀樹・安田秀雄・山地正矩
(関西電力) 矢ヶ崎えり子・橋詰正三

Effect of Filler Addition on Pore Formation of Porous Polymer Films for Lithium Secondary Cells

Tatsuya Iwamoto, Hideki Sasaki, Hideo Yasuda and Masanori Yamachi
Corporate R&D Center, Japan Storage Battery Co., Ltd.,
Nishinocho, Kiashoin, Minami-ku, Kyoto 601-8520, Japan
and

Eriko Yagasaki and Shozo Hashizume
The Kansai Electric Power Company, Inc.,
11-20 Nakoji, 8-Chome, Amagasaki, Hyogo 661-0974, Japan

Porous polymer film containing inorganic filler has been investigated for the appropriate polymer electrolyte of lithium secondary cells by different methods, solvent extraction and dry processes. The function of filler addition on the pore formation was found to be quite different between these processes. The porosity of the film with former process decreased with the filler content together with the reduction of shrinkage resulting in the homogeneous pore distribution. In the dry process, in contrast, the porosity increased with the filler content and its pore formation was arisen from the formation of void by the shrinkage of polymer material within the rigid filler matrix resulting in heterogeneous pore distribution.

1. 緒言

電気自動車等への適用が期待されるポリマーリチウム二次電池の電解質として、多孔性ポリマー膜が検討されている。電池の高性能化を図るためには、正負極間の電流分布が均一になるようにポリマー膜の孔分布を均一化することが必要である。しかしながら、これまでにポリマー膜の孔分布を制御する方法についての報告は見当たらない。我々は、その手段として無機フィラーの添加を試みた。その結果、製膜方法によって孔の形成機構が著しく異なることを見出したので報告する。

2. 実験

ポリマー膜の材料として、ポリビニリデンフルオライド系のポリマーを N-メチルピロリドンに溶解させた 22wt% の濃度の溶液を用いた。無機フィラーとして、カルシウム・ケイ素混合酸化物あるいはケイ素酸化物の粉末を使用した。ポリマー膜の作製方法として、いわゆる溶媒抽出法および乾式法を使用した。いずれの方法でも、ポリマー溶液に含有量の異なるフィラーを均一に分散させたのち、ガラス板上に一定の厚みになるよう均一に塗布した。その後、溶媒抽出法では精製水に浸漬し、乾式法ではそのまま 85°C で 8 時間乾燥させることによって、ポリマー膜を作製した。そのうち、膜を一定の面積に切り出して厚み、重量を測定し、この値と材料の真密度から膜の多孔度を求めた。また、ポリマー膜の面積と厚みから計算した見かけの体積を、膜の重量から計算した元のポリマー溶液の体積で除することによって膜の作製時の収縮率を求めた。孔の形状は SEM によって観察した。

8. 結果と考察

ポリマー膜の多孔度および収縮率におよぼすフィラー添加の影響をカルシウム・ケイ素混合酸化物の場合について Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示す。製造法によってこれらの値は大きく異なり、溶媒抽出法は乾式法と比較して多孔度が高く、収縮率は低いことがわかる。とくに、多孔度のフィラー添加による影響は製造法によって全く異なり、前者は多孔度が減少していくのに対して、後者の場合には増加するという正反対の挙動を示している。この現象を解析するために、フィラーを含有するポリマー原料溶液が収縮をおこさないで膜を形成したと仮定した場合の多孔度の値を理論曲線として Fig. 1 に合わせて示す。

溶媒抽出法の場合は、膜の多孔度の値はフィラーを添加すると減少するが、添加量の値が 82% になるとほとんど収縮がなくなり、理論値に近づく。このことは、収縮が生じないで孔が形成されることを意味し、均一な孔分布になっているものと思われる。事実、SEM 観察によると、フィラー添加の少ない領域では厚み方向で不均一な孔の形成が認められたが、添加量が増加すると比較的大きな孔が均一に形成する傾向が認められた。

一方、乾式法の場合は膜の多孔度は逆にフィラーの添加によって増加し、添加量が 25% になるとその値は約 40% で一定となる。収縮率は低下するものの、その値は大きいことがわかる。このことは大きな収縮をとめないながら孔が形成することを意味し、孔分布が不均一であると思われる。同様に SEM 観察によって孔の形成状態を調べたところ、フィラー添加のない場合には孔は認められず、添加量が増加するとフィラーの骨格近傍に緻密なポリマーが形成し、フィラーの間隙に大きな孔が局在する傾向が顕著であった。すなわち、膜の孔分布が極めて不均一となっていることがわかった。

以上のように、多孔性ポリマー膜の孔形成に寄与するフィラー添加の効果は、溶媒抽出法では孔の均質化であり、乾式法では不均一な増孔剤機能であることが明らかになった。したがって、溶媒抽出法によるフィラー含有ポリマー膜を電解液で膨潤させた電解質を適用すると、特性の優れたリチウム二次電池となることが期待される。

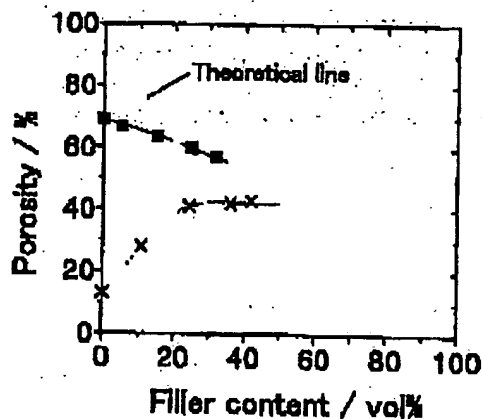


Fig. 1 Effect of filler addition on porosity for porous polymer films.

—■—: Solvent extraction process
—×—: Dry process

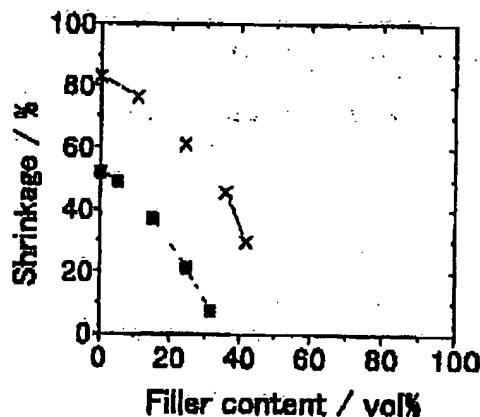


Fig. 2 Effect of filler addition on shrinkage for porous polymer films.

—■—: Solvent extraction process
—×—: Dry process

参考文献

- 岡田幹雄・安田秀雄・山地正矩・矢ヶ崎えり子・橋詰正三, 第 89 回電池討論会講演要旨集, p.387(1998).